

DERWENT-ACC-NO: 1994-174320  
DERWENT-WEEK: 199421  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Composite pipe for piping water, etc. - includes inner layer of low- or non-crystalline polyolefin, low density polyethylene@ middle layer and metallic outer layer

PATENT-ASSIGNEE: SEKISUI CHEM IND CO LTD [SEKI]

PRIORITY-DATA:  
1992JP-0261612 (September 30, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06117582 A	April 26, 1994	N/A	003	F16L 009/14

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP06117582A	N/A	1992JP-0261612	September 30, 1992

INT-CL (IPC): B32B015/08; F16L009/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP06117582A

BASIC-ABSTRACT:

A composite pipe comprises an inner layer of non-crystalline or low crystalline polyolefin, an intermediate layer of linear low-density polyethylene modified by grafting a silane cpd. and an outer metallic layer.

USE/ADVANTAGE - The inner resin layer of the composite pipe retards the crystallisation to prevent cracking and has high bonding durability and resistance against embrittlement. The composite pipe is used for piping hot water and waste water.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A17 A88 M13 P73 Q67

CPI-CODES: A04-G01B; A10-E22A; A12-H02D; M13-H05;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-117582

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月26日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 1 6 L 9/14		7123-3 J		
B 3 2 B 15/08	1 0 3	7148-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平4-261612	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 9 月30日	(72)発明者	竹松 敏行 京都府京都市西京区松尾木ノ曽町 3

(54)【発明の名称】 複合管

(57)【要約】

【目的】 金属との接着性が優れ、且つ、長時間の熱水を流しても亀裂や割れの発生することのない、金属を外層とし、オレフィン系樹脂を内層とする複合管を提供すること。

【構成】 環状ポリオレフィンなどの非晶性ポリオレフィンもしくは結晶化度が40%以下のポリオレフィンを内層、シラングラフト変性線形低密度ポリエチレンを中間層、金属を外層とする複合管。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶性もしくは低結晶性のポリオレフィンの内層、シラングラフト変性線形低密度ポリエチレンを中間層、金属を外層とする複合管。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、金属を外層とし、ポリオレフィンを内層とする複合管の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】給湯用、温温水暖房用、排水用等の配管材料として、金属管の内面に樹脂層を形成した複合管が使用されるようになってきている。樹脂層が、金属管の耐腐食性、耐圧性等の向上に寄与しているからであり、樹脂層としては、化学的に安定でかつ安価であるポリオレフィンが特に好適に用いられている。しかし、ポリオレフィンは分子中に極性基を有しないため、金属と接着し難いという問題がある。

【0003】そこで、ポリオレフィンの金属との接着性を良くするため、特開昭52-78983号公報には、シランカップリング剤によりグラフト変性させたポリオレフィンを金属との接着性を向上させる方法が提案されている。上記シラングラフト変性ポリオレフィンは、分子内にアルコキシシラン基（Si-OR基、但しRはアルキル基）を有しており、アルコキシシラン基は水分や酸によって加水分解反応を起こしシラノール基（Si-OH基）に変化するようになる。シラノール基は極性基であるため、上記シラングラフト変性ポリオレフィンは金属との接着性を有し高温状態での接着耐久性も優れ、複合管の内層とした場合、管内を流れる熱水や温水がその樹脂層内に拡散し金属との界面に生ずる剥離を抑えることが可能となる。

【0004】また、特開平1-238789号公報には、金属管の内側にシラングラフト線形低密度ポリエチレンを介して高密度ポリエチレンを設けた複合管が提案されている。この複合管は、金属管の内面に、耐塩素水性等の耐薬品性に優れた高密度ポリエチレンが、金属との接着性に優れたシラングラフト変性線形低密度ポリエチレンを介していられているので、金属との接着耐久性と耐薬品性とを兼ね備えることになり、給湯用、温温水暖房用、排水用等の配管材料として好適である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の複合管は、いずれも長期間にわたって使用すると、管内を流れる熱水、温水により内層の樹脂の温度が上昇し、そのためポリエチレンの非結晶部分が徐々に結晶化してくる。

【0006】このため、ポリエチレンが収縮すると同時に、結晶部分と非結晶部分との界面に収縮応力が集中し、脆性破壊が生じ、亀裂や割れが発生するようになる。こうして亀裂や割れが発生すると、ここより水分が

侵入し金属面に達し、金属の腐食を進行するという問題があった。また、脆性破壊による亀裂や割れによってポリエチレン層が金属面から脱落し流水に混入するという危険があった。

【0007】この発明は、上記の点に鑑みてなされたものであって、金属との接着性が優れていながら、内層のポリオレフィン層の耐脆性が優れて亀裂や割れの発生の少ない、金属を外層としポリオレフィンを内層とした複合管を提供することを目的とする。

10 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の複合管は、非晶性もしくは低結晶性のポリオレフィンを内層、シラングラフト変性線形低密度ポリエチレンを中間層、金属を外層としてなることを特徴としている。

【0009】この発明において用いられる金属としては、たとえば、鉄鋼、アルミニウム、銅があげられ、ポリオレフィンとの接触面は、脱脂、酸洗等を行い、オレフィンとの接着に適した表面状態とするのが好ましい。

20 【0010】この発明において、非晶性ポリオレフィンとは、結晶化度が実質的に0であるポリオレフィンをいう。このような非晶性ポリオレフィンとしては、たとえば、分子中に環状構造の分子鎖を持つポリオレフィンがあげられる。なお、この発明における結晶化度はX線回折法等により測定される。

30 【0011】また、低結晶性ポリオレフィンは、結晶化度が40%以下であるポリオレフィンとをいう。40%を超えると、使用中に複合管の樹脂温度が上昇するとオレフィンポリマーの結晶化が進み、脆性破壊による亀裂、割れが生じ易くなるからである。具体的には、ポリエチレンとポリプロピレンとの混合物、ポリエチレンとポリブテンとの混合物、密度や分子量分布等の物性の異なるポリエチレンやポリプロピレンなどの同一ポリマー同士の混合物等があげられる。具体的には、ポリエチレンとポリプロピレンとの混合物、ポリエチレンとポリブテンとの混合物、密度や分子量分布等の物性の異なるポリエチレンやポリプロピレンなどの同一ポリマー同士の混合物、分子中に環状構造の分子鎖を持つポリオレフィン等があげられる。

40 【0012】この発明において用いられるシラングラフト変性線形低密度ポリエチレンは、線形低密度ポリエチレンにシランカップリング剤と有機過酸化物とを混合して加熱反応してグラフト化したものである。

【0013】上記シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等があげられる。

50 【0014】また、有機過酸化物としては、ジメチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジプロピオニルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサ

イド、クメンヒドロパーオキサイド等があげられる。

【0015】この発明の複合管の製造方法としては、たとえば、金属の長尺帯状シートを螺旋状に巻き付け側縁部同士を結合しつつ、管状に成形しながら、その内面に押出金型から、シラングラフト変性線形低密度ポリエチレンを中間層、非晶性もしくは低結晶性のポリオレフィンを入層として順次押出して被覆することにより、連続的に成形する方法があげられる。

【0016】

【作用】内層が非晶性もしくは低結晶性のポリオレフィンからなるので、熱水や温水に接して高温となっても結晶化はほとんど進行せず、脆性破壊に至らない。また、この内層は、シラングラフト変性線形低密度ポリエチレンを中間層として金属と接着されるので、接着性、接着耐久性が優れている。

【0017】

【実施例】この発明の複合管の実施例について説明する。

【0018】(実施例1)

シラングラフト変性線形低密度ポリエチレンの製造  
線形低密度ポリエチレン(メルトインデックス30g/10分:190℃、密度0.932g/cm<sup>3</sup>、結晶化度55%)にビニルトリメトキシシランとジ-*n*-ブチルパーオキサイドを混合して加熱溶解して、シラングラフト変性線形低密度ポリエチレン(メルトインデックス3g/10分:230℃、密度0.930g/cm<sup>3</sup>、結晶化度55%)を得た。

【0019】外層の製造

厚さ1.5mm、幅271mmの冷延鋼板フープ材を連続的にほどこいていき、リン酸ソーダ系脱脂剤で脱脂したのち、硝酸溶液に浸漬しエッチングを行った。この冷延鋼板を加熱乾燥し、ロールフォーミング装置で、エッチング処理面を内側にして円管状に成形しつつ側縁の突き合わせ部を溶接し、外層となる金属管を製造した。

【0020】複合管の製造

押出機先端に付設した金型から、上記のシラングラフト変性線形低密度ポリエチレンを中間層とし、非晶性ポリエチレン(メルトインデックス2g/10分:230℃、密度1.000g/cm<sup>3</sup>)を入層として押出し、上記外層の成形中の冷延鋼板フープ材の内面に被覆して複合管(内径80mm、中間層の厚み1.0mm、内層の厚み1.0mm)を製造した。

【0021】複合管の物性

得られた複合管を長手方向に2cm幅に切断し、T型剥

離法により接着強度を測定したところ、39.9kgfであった。また、内層の非晶性ポリエチレンの結晶化度は0%(X線回折法)であった。

【0022】次に、複合管(長さ1m)に95℃の熱水を2万時間通し、内層樹脂に亀裂や割れの有無を目視により観察したが異常はなかった。通水後の複合管の接着強度及び結晶化度を上記と同様にして測定したところ、それぞれ、37.9kgf、3%であった。

【0023】(実施例2)ポリエチレン(メルトインデックス5g/10分:190℃、密度0.954g/cm<sup>3</sup>、結晶化度70%)と、ポリプロピレン(メルトインデックス10g/10分:230℃、密度0.914g/cm<sup>3</sup>、結晶化度80%)とを重量比7:3で混合し、加熱溶解した混合物(メルトインデックス12g/10分:230℃、結晶化度26%)を、実施例1の非晶性ポリエチレンの代わりに使用したこと以外は、実施例1と同様にして複合管を製造した。

【0024】得られた複合管の接着強度と結晶化度は、実施例1と同様に測定したところ、それぞれ、36.4kgf、26%であった。

【0025】実施例1と同様に、熱水の通水試験も行なったところ、複合管の内層の亀裂や割れの発生は見られず、接着強度及び結晶化度は、それぞれ、35.8kgf、29%であった。

【0026】(比較例)ポリエチレン(メルトインデックス30g/10分:230℃、密度0.954g/cm<sup>3</sup>、結晶化度63%)を、実施例1の非晶性ポリエチレンの代わりに使用したこと以外は、実施例1と同様にして複合管を製造した。

【0027】得られた複合管の接着強度と結晶化度は、実施例1と同様に測定したところ、それぞれ、37.1kgf、60%であった。

【0028】実施例1と同様に、熱水の通水試験も行なったところ、複合管の内層樹脂の所々に長さ1~5mm程度の亀裂が見られた。また、接着強度及び結晶化度は、それぞれ、33.3kgf、75%であった。

【0029】

【発明の効果】この発明の複合管は、以上述べたとおり、熱水を長期間通水しても、内層樹脂の結晶化度の進行は少なく、亀裂や割れの発生がなく、接着耐久性に優れるとともに耐脆性に優れている。したがって、給湯用、温水暖房用、排水用等の配管材料として好適に使用され得る。